

Our Ref.:
KON-KON-1822

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
A. Nakajima, et al :

Serial No.: : 600 Third Avenue
New York, NY 10016

Filed: Concurrently herewith :

For: SILVER SALT PHOTOTHERMOGRAPHIC DRY :
IMAGING MATERIAL :
- - - - -x

September 9, 2003

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450


S i r :

With respect to the above-captioned application,

Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as

Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,


MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
600 Third Avenue
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP-2002-277233 filed September 24, 2002.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-277233

[ST.10/C]:

[JP 2002-277233]

出 願 人

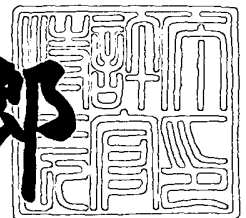
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 6月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3045010

【書類名】 特許願

【整理番号】 DSG02588

【提出日】 平成14年 9月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

 【氏名】 中島 彰久

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

 【氏名】 上田 栄一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

 【氏名】 寺西 みゆき

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

 【氏名】 長池 千秋

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

 【氏名】 大沼 憲司

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

 【氏名】 工藤 伸司

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100073210

 【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 信昭

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102426

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銀塩光熱写真ドライイメージング材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上の少なくとも一層が、フッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートと疎水基を有するモノマーの共重合ポリマーを含有する層であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 2】 支持体上の少なくとも一層が、ポリマーに由来するフッ素原子が 4 mmol/m^2 以上となるようにフッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートと疎水基を有するモノマーの共重合ポリマーを含有する層であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

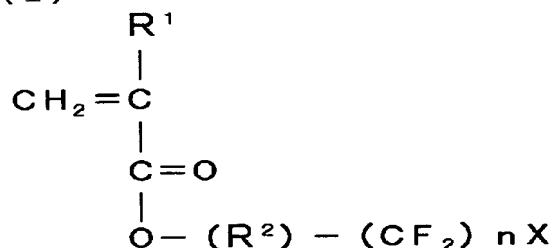
【請求項 3】 支持体上の少なくとも一層であるポリマーを含有する層のバインダーの 0.1～15%が、フッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートと疎水基を有するモノマーの共重合ポリマーであることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 4】 ポリマーを含有する層が、支持体から最も離れた層であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 5】 フッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートが一般式 (1) で表される構成単位を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化 1】

一般式 (1)



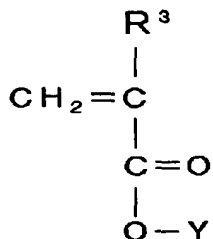
式中 R^1 は水素原子もしくはフッ素原子もしくはメチル基を表し、 R^2 はメチレン基、エチレン基、2-ヒドロキシプロピレン基を表し、X は水素原子もしくは

フッ素原子を表し、 n は 1 ～ 4 の整数を表す。

【請求項 6】疎水基を有するモノマー単位が一般式（2）で表されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化 2】

一般式（2）



式中 R^3 は水素もしくはメチル基を表し、 Y はアルキル基もしくは脂環基もしくは芳香環基を表す。

【請求項 7】ポリマーが、エポキシ基を有するモノマーを共重合成分とすることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 8】ポリマーが、前記一般式（1）で表されるモノマー単位を 20 mol % 以上有することを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 9】ポリマーが、パール重合法により重合されていることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像記録材料、特に銀塩光熱写真ドライイメージング材料の帯電防止技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

医用画像の出力の分野においては、ハロゲン化銀写真感光材料が用いられているが、環境保全、省スペースの観点から現像、定着、水洗といった工程を経るこ

との無い記録材料である銀塩光熱写真ドライイメージング材料が提案され実用化されてきている。

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 及び特許文献 2 並びに非特許文献 1 には、熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像写真感光材料が開示されている。このような方式に基づく熱現像記録材料は、隔離シートなどの廃材が出ず、熱処理のみで画像が形成されるという利点があるため各分野で応用が期待されている。

【 0 0 0 4 】

ところで、この記録材料は、レーザー光源を備えた熱現像機で処理されることにより、画像が記録される。このため、画像記録材料は様々な状況で安定に搬送される必要があり、中でも、静電気の発生による障害がある。

【 0 0 0 5 】

静電気の発生は、外部の環境、季節変動、その日の天気、装置の置かれている環境、画像記録材料が置かれている環境で変化するため、画像記録材料の置かれる種々の環境下で効果がある静電気制御（所謂帯電防止）技術が求められている。

【 0 0 0 6 】

静電制御技術としては、ある物質と接触、剥離する際に発生する剥離帯電量を下げる所謂帯電列調整技術が知られており、この技術としては、長鎖のパーフルオロアルキル基を含有する活性剤所謂フッ素界面活性剤を用いる技術が知られている。しかしながら、フッ素界面活性剤は、低分子であるため、装置内で搬送系に転写し蓄積しやすく、搬送ロールにフッ素界面活性剤が蓄積しそれが転写することにより画像記録材料を汚したり、滑りが生じ、搬送不良を起こしたりする問題があった。

【 0 0 0 7 】

写真要素の帯電防止技術として、特許文献 3 には、破断点引張り率が 5 0 % 以上であり、且つ 2 % 伸び率に於けるヤング率が 3 4 4 7 3 7 k P a 以上で有るポリウレタンとフッ素含有アクリレート又は、フッ素含有メタクリレートのモノマーを含む繰り返し単位 A と水和可能な基を含有するエチレン系不飽和モノマーを

含む繰り返し単位Bとを含む共重合体、及び導電剤、を含んでなる写真要素の提案がある。

【0008】

この発明に用いられている共重合体は、用いられるフッ素含有ポリマーのパーフルオロアルキル差が長いことためT_gが低くなり熱現像すると高温ロールに付着してしまったり、水和可能な基を含有し極性が高いので搬送ロールに付着しやすく、また湿度が高いと表面がべたつくし、塗布溶媒が有機溶剤で有る場合には、溶け難いなどの問題があった。

【0009】

【特許文献1】 米国特許第3152904号

【特許文献2】 米国特許第3457075号

【特許文献3】 特開2000-284420号

【0010】

【非特許文献1】

D.MorganとB.Shelyによる「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」 (イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、Sturge、V. Walworth、A.Shepp編集、第2項、1969年

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこれらの従来技術の問題点を解決することを課題とする。即ち、本発明は、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の新しい帯電防止技術の提案であり、高温や高湿の環境下でも転写やべたつきが出ない帯電防止技術であって、溶媒に溶けやすい帯電防止剤を用いる銀塩光熱写真ドライイメージング材料を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明は、下記構成を有する。

1. 支持体上の少なくとも一層が、フッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含

有メタクリレートと疎水基を有するモノマーの共重合ポリマーを含有する層であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0013】

2. 支持体上の少なくとも一層が、ポリマーに由来するフッ素原子が $4 \text{ mmol} / \text{m}^2$ 以上となるようにフッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートと疎水基を有するモノマーの共重合ポリマーを含有する層であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0014】

3. 支持体上の少なくとも一層であるポリマーを含有する層のバインダーの 0.1～15%が、フッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートと疎水基を有するモノマーの共重合ポリマーであることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0015】

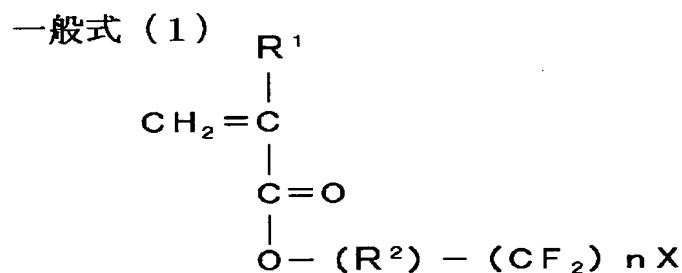
4. ポリマーを含有する層が、支持体から最も離れた層であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0016】

5. フッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートが一般式(1)で表される構成単位を有することを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0017】

【化3】



【0018】

式中 R^1 は水素原子もしくはフッ素原子もしくはメチル基を表し、 R^2 はメチレ

ン基、エチレン基、2-ヒドロキシプロピレン基を表し、Xは水素原子もしくはフッ素原子を表し、nは1～4の整数を表す。

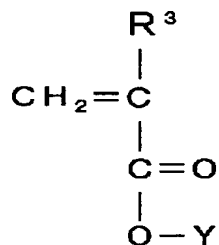
【0019】

6. 疎水基を有するモノマー単位が一般式(2)で表されることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0020】

【化4】

一般式(2)



【0021】

式中 R^3 は水素もしくはメチル基を表し、Yはアルキル基もしくは脂環基もしくは芳香環基を表す。

【0022】

7. ポリマーが、エポキシ基を有するモノマーを共重合成分とすることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0023】

8. ポリマーが、前記一般式(1)で表されるモノマー単位を20mol%以上有することを特徴とする上記5～7のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0024】

9. ポリマーが、パール重合法により重合されていることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0025】

本発明のポリマーを含有する層は、バックコート層であることが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の各構成要件を順次説明する。

本発明の重合体は、少なくともフッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートのモノマー単位を重合することにより得られるが、これは以下の一般式により表すことが出来る。

【0027】



Rは、メチル基、水素原子、フッ素原子であり、Lは、単なる結合であるか、直鎖もしくは分岐したアルキル基であるかヒドロカルビル基であって、OSNPのような置換もしくは無置換の異原子が介在しても良く、Rfは、直鎖もしくは、分岐鎖、環状鎖である完全フッ素化された炭素原子の繋がり、Xは水素原子もしくはフッ素原子である。

【0028】

このなかでも一般式(1)で示されるモノマーであることが好ましい。

【0029】

本発明に用いられる疎水基を有するモノマーにおける疎水基とは、水和可能なイオン性基もしくは水和可能な非イオン性基を有しないことであり、具体的には、一官能もしくは多官能カルボキシル基、スルホン酸基、置換もしくは無置換のアミノ基、ヒドロキシル基、オキシアルキレン基、ポリオキシアルキレン基を有しないことである。

【0030】

本発明に用いることができる帯電列調整剤は、前記一般式(1)で表される構成単位を含むポリマーである。

一般式(1)で表される構成単位の構造の中で、最も重要な点は、式中のnが1～4であることである。

【0031】

撥水性等の面から見ると、一般にパーフルオロアクリレートやパーフルオロメタクリレートのパーフルオロ基の炭素の数(一般式(1)のn)は、撥水性が飽和する、8以上が好ましいとされているが、本発明者らは、鋭意検討を進めたと

ころ n が 1 ～ 4 の範囲内であることにより、所望とする性能すべてを満たすポリマーを得ることが出来ることを見出した。

【 0 0 3 2 】

所望とする性能とは、まず帯電列調整機能を有し、更に熱や圧力がかかった際の耐ブロッキング性を有し、また存在する層を構成する高分子バインダーとの相溶性が良く、溶剤溶解性が良いという性能である。

【 0 0 3 3 】

一般式 (1) で示される構成単位は、該当するフルオロアルキルアクリレート、フルオロアルキルメタクリレート、フルオロアルキル α -フルオロアクリレートなどのモノマーを重合することにより得ることが出来る。

【 0 0 3 4 】

特に、フルオロアルキルアクリレートや、フルオロアルキルメタクリレートが好ましく、市販品としては、以下の商品名でダイキン化成品販売社より販売されており入手可能である。

【 0 0 3 5 】

例えば、M-1 1 1 0 (2,2,2, -トリフルオロエチルメタクリレート)、
M-1 2 1 0 (2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート)、
M-1 4 2 0 (2- (パーフルオロブチル) エチルメタクリレート)、
M-1 4 3 3 (3- (ペンタフルオロブチル) -2-ヒドロキシプロピル、
M-5 2 1 0 (1H,1H,3H-テトラフルオロプロピルメタクリレート)、
M-5 4 1 0 (1H,1H,5H-置くタフルオロプロピルメタクリレート)、
M-7 2 1 0 (1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチルメタクリレート)、

M-7 3 1 0 (1H,1H,3H-ヘキサフルオロブチルメタクリレート)、
A-1 1 1 0 (2,2,2, -トリフルオロエチルアクリレート)、
A-1 2 1 0 (2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルアクリレート)、
A-1 4 2 0 (2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート)、
A-1 4 3 3 (3-(ペンタフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピル、
A-5 2 1 0 (1H,1H,3H-テトラフルオロプロピルアクリレート)、

A-5410 (1H,1H,5H-オクタフルオロプロピルアクリレート)、

A-7210 (1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチルアクリレート)、

A-7310 (1H,1H,3H-ヘキサフルオロブチルアクリレート)がある。

【0036】

次に一般式(1)と共重合可能な構成単位について説明する。この構成単位は、例えば、前記一般式(2)で示すことが出来、該当するアクリレートもしくはメタクリレートを共重合することにより得ることが出来る。

前記一般式(2)において、前述した水和可能な基を含有しないことが、本発明においては最も重要である。

【0037】

具体的には、アルキルアクリレート(例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、iso-ノニルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、ステアシルアクリレート等)、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アルキルメタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、iso-ノニルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート等)、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートを挙げることが出来るがこれらに限定されない。

【0038】

続いてこれらの構成単位と共重合できるエポキシ単位を有する構成単位であるが、これらは、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド等を共重合することにより導入することができる。

【0039】

本発明のポリマーは、単量体より、ビニル系不飽和基を重合させる公知の方法により重合することが出来る。例えば、ラジカル開始剤を用いたラジカル重合、アニオン開始剤を用いたアニオン重合、チーグラナーナッタ触媒などの遷移金属触

媒を用いた配位アニオン重合、カチオン開始剤を用いたカチオン重合など、その単量体にあった重合方法を選ぶことが出来る。

【 0 0 4 0 】

工業的には、このなかでもラジカル重合方法を用いることが好ましい。ラジカル重合としては、単量体とラジカル開始剤を混合して重合するバルク重合、単量体及びそれから得られるポリマーをいずれも溶解する溶媒中で重合した溶液重合、単量体は溶解するが、得られるポリマーは溶解しない溶媒中で重合する析出重合、単量体中にラジカル開始剤を溶解した混合液を水中に分散し重合する懸濁重合、単量体を水中に乳化し、水溶性ラジカル開始剤を用いて重合する乳化重合、等があるが必要に応じ重合方法を選択すればよい。

【 0 0 4 1 】

ポリマーが、支持体上から最も離れた少なくとも片方の層を構成するバインダーの一部もしくは全部であるためには、塗布溶媒が水を主成分とする場合には、乳化重合により重合するのが好ましいし、塗布溶媒が有機溶媒を主成分とする場合には、その溶媒を用いた溶液重合や、懸濁重合の変形であるパール重合により重合することが出来る。

【 0 0 4 2 】

このなかでも、開始剤を溶解したモノマー混合液を水媒体中に大きさ 1 m m 程度となるように分散し、これに熱をかけることで重合し、更に濾過水洗することで、ポリマー粒子の形で取り出すことが出来るパール重合が好ましい。

【 0 0 4 3 】

得られた重合体は、これを有機溶媒に溶解してバインダーの一部もしくは全部とすることができるし、テトラヒドロフランのように水に溶解可能な有機溶媒に溶解し、この溶液を水中に分散、更に減圧することにより、有機溶媒を取り除くことにより、水中に分散し、水を主成分とする塗布液に添加することも可能である。

【 0 0 4 4 】

本発明におけるパール重合では、安定剤として、ゼラチン、ポリビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、カゼイン、デンプ

ン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、等の水溶性高分子を用いることが好ましい。これらは、水性懸濁液中 0.1～25 質量%の範囲であることが好ましい。パール重合ではさらに分散剤として、無機塩や、界面活性剤を使用しても良い。

【0045】

無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの 1 価の金属塩、塩化カルシウムや炭酸カルシウムなどの 2 価の塩、硫酸アルミニウムなどの 3 価の塩を挙げることが出来る。

【0046】

界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルなどのノニオン性界面活性剤、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩、アルキルアリルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩、グリセリンアリルノニルフェニルポリオキシエチレン硫酸アンモニウムエーテルなどのアニオン性重合性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルベンゼン（メタ）アクリレート、グリセリンアリルノニルフェニルポリエチレングリコールエーテルなどのノニオン性重合性界面活性剤などを挙げることが出来る。

【0047】

本発明におけるパール重合時に用いられる重合開始剤としては、単量体に可溶である油溶性開始剤であることが好ましく、一般に使用されている油溶性の過酸化物やアゾビス系化合物等を使用できる。

【0048】

例えば、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、ラウロイルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル等が挙げられるが、重合時に気体を発生しないラウロイルパーオキサイド、過酸化ベンゾイルが好ましい。又、必要に応じて連鎖移動剤を単量体中に添加することもできる。これらの油溶性開始剤の使用量は、使用するモノマーの 0.1

～10mol%である。

【0049】

本発明においては、ポリマー粒子が生成した後に水性媒体中に水溶性重合開始剤を添加してもかまわない。

【0050】

本発明に用いられる水溶性重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライドなどのアゾ系開始剤などを挙げることができる。これらは単独または2種類以上を併用して使用することができるが、特に過硫酸塩が好ましい。

【0051】

水溶性重合開始剤の添加量は、粒状ポリマー100質量部に対して0.01～1.0質量部の範囲であることが好ましい。

【0052】

その他、懸濁安定剤として、アニオン性微粒子懸濁安定剤(シリカ、クレイ、タルク等)、アニオン、カチオン及びノニオン界面活性剤((スルホン化)アルキルアリールポリエーテル、多価アルコールのエチレングリコールエーテル、カルボキシアルキル置換ポリグリコールエーテル及びエステル、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩、グリシドールポリエーテルのリン酸エステル、高級アルコール硫酸エステル、スルホコハク酸の脂肪酸エステル誘導体、脂肪酸の α -スルホ低級アルキルエステル並びにグリシドールポリエーテルの硫酸エステル生成物等)を使用することができる。

【0053】

その他の重合条件としては、反応温度50～90℃が好ましく、より好ましくは55～85℃であるが、最初64℃程度でプレ重合し、ポリマー粒子を形成し、その後残留モノマーを重合しきるために温度を80℃に上げる方法が好ましい。

【 0 0 5 4 】

次に、画像形成層を構成する成分について説明する。

〔非感光性脂肪族カルボン酸銀塩（以下、脂肪族カルボン酸銀塩という。）〕

本発明の脂肪族カルボン酸銀塩は還元可能な銀源であり、炭素数 1 0 ～ 3 0、好ましくは 1 5 ～ 2 5 の脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。好適な銀塩の例としては以下のものが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。これらの内、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀が挙げられる。又、本発明においては脂肪族カルボン酸銀塩が 2 種以上混合されてもかまわないが、ベヘン酸銀塩が 8 0 モル % 以上であることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

脂肪族カルボン酸銀塩は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。この際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【 0 0 5 7 】

脂肪族カルボン酸銀塩は、平均円相当径が 0 . 0 5 μ m 以上、0 . 8 μ m 以下であり、平均厚さが 0 . 0 0 5 μ m 以上、0 . 0 7 μ m 以下であることが好ましく、特に好ましくは平均円相当径が 0 . 2 μ m 以上、0 . 5 μ m であり平均厚さ 0 . 0 1 μ m 以上、0 . 0 5 μ m 以下である。

【 0 0 5 8 】

前記記載の形状を有する脂肪族カルボン酸銀塩粒子を得る方法としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態及び／または前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つ事や、ソーブに対する有機酸の割合、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすることなどが有効である。

【 0 0 5 9 】

本発明に好ましく用いられる脂肪族カルボン酸銀塩粒子（平均円相当径が0.05 μm 以上、0.8 μm 以下であり、且つ平均厚さが0.005 μm 以上、0.07 μm 以下の脂肪族カルボン酸銀塩粒子をいう。）は、必要に応じバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機（ディゾルバ）、高速回転剪断型攪拌機（ホモミキサ）を使用することができる。

【0060】

脂肪族カルボン酸銀塩粒子の製造工程において、当該化合物を共存させた条件下で脂肪族カルボン酸銀塩を製造したときに、共存させない条件下で製造したときより小粒径化や単分散化する機能、効果を有する化合物を混合することが好ましい。具体例として、炭素数が10以下の一価アルコール類、異性体を含む分岐脂肪族カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸、多糖類、セロソルブ類、水溶性有機溶媒、水溶性ポリマー類も好ましい化合物として挙げられる。

【0061】

〔感光性ハロゲン化銀粒子〕

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料（以下、本発明の感光材料ともいう。）に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子（以下、ハロゲン化銀粒子ともいう。）について説明する。なお、本発明における感光性ハロゲン化銀粒子とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に光吸収することができ、又は人為的に物理化学的な方法により可視光ないし赤外光を吸収することができ、且つ紫外光領域から赤外光領域の光波長範囲内のいずれかの領域の光を吸収したときに、当該ハロゲン化銀結晶内及び／又は結晶表面において、物理化学的変化が起こり得るように処理製造されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

【0062】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子自体は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal P

ress 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年)等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。

【0063】

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよいが、上記方法の中でも形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する、所謂コントロールダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよいが、医用イメージング材料用には、臭化銀または沃臭化銀が好ましい。沃度はハロゲン化銀粒子全体に分布するように含有させてもハロゲン化銀粒子の特定個所、例えば、粒子の中心部の沃度の濃度を高くし表面近傍における濃度を低く又は実質上ゼロとなるようなコア/シェル型構造にしてもよい。

【0064】

粒子形成は通常、ハロゲン化銀種粒子(核)生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、又核(種粒子)形成と粒子成長を分離して行う方法でもよい。粒子形成条件である pAg 、 pH 等をコントロールして粒子形成を行うコントロールダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールが出来るので好ましい。

【0065】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、異なる粒経を混合することが好ましく、平均粒径は $0.02\mu m$ 未満の粒子を計測の対象外としたときの値として、 $0.040\mu m$ 以下及び/又は $0.070\sim 0.100\mu m$ のハロゲン化銀粒子数が、全体の $10\sim 30\%$ の範囲が好ましい。

【0066】

なお、ここでいう粒径とは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン

化銀粒子が平板状粒子である場合には、主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【 0 0 6 7 】

本発明において、ハロゲン化銀粒子は単分散であることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子などを挙げることができるが、これらの内、特に立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。

【 0 0 6 9 】

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は、好ましくは1.5以上、100以下、より好ましくは2以上、50以下がよい。これらは米国特許第5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

【 0 0 7 0 】

ハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への銀増感色素の吸着反応において、晶癖（面）選択性を有する分光増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数〔100〕の結晶面に選択的に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。なお、ミラー指数〔100〕面の比率は、増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)により求めることができる。

【 0 0 7 1 】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に平均分子量5万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましい。

【 0 0 7 2 】

核形成時の分散媒の濃度は5質量%以下が好ましく、0.05～3.0質量%の低濃度で行うのがより有効である。

【0073】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時にポリエチレンオキシド化合物を用いることが好ましい。

【0074】

消泡剤として用いるもので、例えば特開昭44-9497号に記載されているポリエチレンオキシド化合物は核形成時の消泡剤としても機能する。

【0075】

核形成に用いる銀塩水溶液及びハライド水溶液の濃度は3.5M(モル)/L(リットル)以下が好ましく、更には0.01～2.5M/Lの低濃度域で使用されるのが好ましい。核形成時の銀イオンの添加速度は、反応液1L当たり $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ モル/分が好ましく、更に好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ モル/分である。

【0076】

核形成時のpHは1.7～10の範囲に設定できるが、アルカリ側のpHでは形成する核の粒径分布を広げるため好ましくはpH2～6である。

【0077】

本発明において、核形成後にヘテロ環式化合物をハロゲン化銀粒子の内部に含有させることが感度及び画像保存性上好ましい。ここで用いられるヘテロ環式化合物としては、イミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラザインデンである。

なお、上記のヘテロ環式化合物は置換基を有していてもよい。

【0078】

本発明のハロゲン化銀粒子はいかなる方法で感光性層(単に感光層ともいう)に添加されてもよく、このときハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源(脂肪族カル

ボン酸銀塩)に近接するように配置するのが好ましい。

【0079】

本発明のハロゲン化銀は予め調製しておき、これを脂肪族カルボン酸銀塩粒子を調製するための溶液に添加するのが、ハロゲン化銀調製工程と脂肪族カルボン酸銀塩粒子調製工程を分離して扱えるので製造コントロール上も好ましいが、英国特許第1, 447, 454号に記載されている様に、脂肪族カルボン酸銀塩粒子を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を脂肪族カルボン酸銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入することで脂肪族カルボン酸銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることも出来る。又、脂肪族カルボン酸銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、脂肪族カルボン酸銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。

【0080】

但し、本発明の感光性ハロゲン化銀粒子とは、前記脂肪カルボン酸銀塩と直接関わり無く、前記脂肪カルボン酸銀塩とは別個に予め調製したハロゲン化銀粒子を指す。

【0081】

ハロゲン化銀粒子形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4, 009, 039号、同3, 457, 075号、同4, 003, 749号、英国特許第1, 498, 956号及び特開昭53-27027号、同53-25420号に詳説される。この様にハロゲン化銀を有機酸銀とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製する事もできる。また、別途調製したハロゲン化銀に脂肪族カルボン酸銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。

【0082】

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、脂肪族カルボン酸銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子とも、脂肪族カルボン酸銀塩1モルに対し0.001~0.7モル、好ましくは0.03~0.5モル使用する

るのが好ましい。

【 0 0 8 3 】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子には、元素周期律表の 6 族から 1 1 族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。

【 0 0 8 4 】

これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl 、 KCl とを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第 3 の水溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl 、 KCl とを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【 0 0 8 5 】

別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができる。

【 0 0 8 6 】

尚、本発明において、ハロゲン化銀粒子の粒経は、核形成後の成長時の温度や成長時間を変化させるなど、当写真業界で既知の方法で任意に制御することができる。

【 0 0 8 7 】

〔銀イオン還元剤〕

本発明に用いられる銀イオン還元剤としては、ビスフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【 0 0 8 8 】

本発明においては、特に、該銀イオン還元剤の少なくとも一種がビスフェノール誘導体である化合物を単独又は他の異なる化学構造を有する還元剤と併せて用いることにより、発明に係る銀塩光熱写真イメージング材料の保存中のカブリ発生等による性能劣化及び熱現像後の銀画像の保存における色調劣化等が予想外に抑制される。

【 0 0 8 9 】

本発明では米国特許第 3, 5 8 9, 9 0 3 号、同第 4, 0 2 1, 2 4 9 号若しくは英国特許第 1, 4 8 6, 1 4 8 号各明細書及び特開昭 5 1 - 5 1 9 3 3 号、同 5 0 - 3 6 1 1 0 号、同 5 0 - 1 1 6 0 2 3 号、同 5 2 - 8 4 7 2 7 号若しくは特公昭 5 1 - 3 5 7 2 7 号公報に記載されたポリフェノール化合物、米国特許第 3, 6 7 2, 9 0 4 号明細書に記載されたビスナフトール類、米国特許第 3, 8 0 1, 3 2 1 号明細書に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類も銀イオン還元剤として用いることができる。

【 0 0 9 0 】

還元剤の使用量は好ましくは銀 1 モル当り 1×10^{-2} ~ 1 0 モル、特に 1×10^{-2} ~ 1. 5 モルである。

【 0 0 9 1 】

本発明の光熱写真ドライイメージング材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩 1 モル当たり 0. 0 5 モル乃至 1 0 モル好ましくは 0. 1 モル乃至 3 モルが適当である。又この量の範囲内において、上述した還元剤は 2 種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【 0 0 9 2 】

上述した還元剤は 2 種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい

場合がある。

【 0 0 9 3 】

なお、還元剤の補助剤として、E P 1, 0 9 6, 3 1 0 号明細書に記載されているトリフェニルフォスフィンオキサイド等のように還元剤の水酸基の水素と水素結合を形成し得る化合物を併用することも好ましい。

【 0 0 9 4 】

〔 バインダー 〕

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。親水性でも非親水性でもよい。

【 0 0 9 5 】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の感光層に好ましいバインダーはポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。詳しくは後述する。又、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。なお、必要に応じて、上記のバインダーは2種以上を組み合わせ用いる。

【 0 0 9 6 】

このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。

【 0 0 9 7 】

本発明のポリマーを含有する層には、前記本発明のポリマーが用いられるが、全結合剤（バインダー）の 3 0 % 以下、好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 % の範囲で用いられてもよい。本発明のポリマーと併用するバインダーとしては、上記のバインダーが用いられてもよい。

【 0 0 9 8 】

〔架橋剤〕

本発明においては、上記バインダーに対し架橋剤を用いることにより膜付きがよくなり、現像ムラが少なくなることは知られているが、保存時のカブリ抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果もある。

【 0 0 9 9 】

本発明で用いられる架橋剤としては、従来ハロゲン化銀写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば特開昭 5 0 - 9 6 2 1 6 号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用いる。

【 0 1 0 0 】

本発明において架橋剤は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の 1 層又は 2 層以上に添加することができる。

【 0 1 0 1 】

〔調色剤〕

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料には調色剤を用いるのが望ましい。用いることのできる好適な調色剤の例は、RD (Research Disclosure) 第 1 7 0 2 9 号、米国特許第 4, 1 2 3, 2 8 2 号、同第 3, 9 9 4, 7 3 2 号、同第 3, 8 4 6, 1 3 6 号および同第 4, 0 2 1, 2 4 9 号明細書に開示されている。特に好ましい色調剤としてはフタラジノン又はフタラ

ジンとフタル酸類、フタル酸無水物類の組み合わせである。

【0 1 0 2】

特に本発明では、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、テトラクロロフタル酸無水物、安息香酸、4-メチル安息香酸、4-ニトロ安息香酸及びペンタクロロ安息香酸などのようにカルボン酸基を含有する化合物を、感光性層に隣接する非感光性層に含有すると好ましい。更に好ましくは、感光性層に対して支持体と反対側の非感光性層に含有することが好ましい。

【0 1 0 3】

非感光性層に含有されるカルボン酸基を含有する化合物の添加量は、好ましくは0.005～0.20モル/Agモルであり、更に好ましくは0.01～0.10モル/Agモルである。

【0 1 0 4】

なお、従来、医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、レントゲン写真の判読者にとってよりの確な記録画像の診断観察結果が得やすいと言われている。ここで、冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であることを言う。

【0 1 0 5】

〔カブリ防止及び画像安定化剤〕

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、還元剤としては、後述するように、主にビスフェノール類の還元剤が用いられることが望ましいので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。好適には無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好ましい。

【0 1 0 6】

従ってこれらの機能を有する化合物であればいかなる化合物でもよいが、複数の原子からなる有機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有し、且つ銀塩光熱写真ドライイメージング材料に格別の弊害を生じることのない化合物であれば

いかなる構造をもった化合物でもよい。

【0107】

又、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルに、還元剤と反応し不活性化するに充分な時間接触できる位の安定性をもたせるために炭素環式、又は複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

【0108】

これらの化合物の代表的なものとして以下に挙げるビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物を挙げるができる。例えば、ビイミダゾリル化合物は米国特許第3,734,733号及び英国特許第1,271,177号に記載されている製造方法及びそれに準じた方法により製造することができる。

【0109】

好ましい具体例としては、例えば、特開2000-321711号に記載されている化合物例を挙げることができる。

【0110】

又、同様に好適な化合物として、ヨードニウム化合物を挙げるができる。ヨードニウム化合物はOrg. Syn., 1961及び”Fieser著Advanced Organic Chemistry”(Reinhold, N. Y., 1961)に記載されている製造方法及びそれに準じた方法によって合成できる。

【0111】

好ましい具体例としては、例えば、特開2000-321711号に記載されている化合物例を挙げることができる。

【0112】

これらの化合物の添加量は、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル/ m^2 、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 である。なお、当該化合物は、本発明の感光材料において、いかなる構成層中にも含有させることができるが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

【0113】

又、還元剤を不活性化し還元剤が脂肪族カルボン酸銀塩を銀に還元できないよ

うにする化合物として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、ハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより、使用することができる。ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多くのもが知られており、併用により良好な効果が得られる。

【0114】

これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、特願2000-57004号記載の4-1～4-64を挙げることができる。

【0115】

これらの化合物の添加量は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲が好ましく、前記活性ハロゲンラジカルを生成しない化合物に対する比率で、最大150%以下、更に好ましくは100%以下であることが好ましい。

【0116】

なお、上記の化合物の他に、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれてもよいが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、カブリ防止機構が異なる化合物であってもよい。例えば、米国特許第3,589,903号、同4,546,075号、同4,452,885号、特開昭59-57234号、米国特許第3,874,946号、同4,756,999号、特開平9-288328号、同9-90550号に記載されている化合物が挙げられる。更に、その他のカブリ防止剤としては、米国特許第5,028,523号及び欧州特許第600,587号、同605,981号、同631,176号に開示されている化合物が挙げられる。

【0117】

本発明の効果を損なわない範囲で、チオスルホン酸化合物を併用することが好ましい。

【0118】

〔化学増感〕

例えば、特願2000-57004号及び特願2000-61942号に記載されている方法等により、硫黄、セレン、テルルなどのカルコゲンを放出する化合物や金イオンなどの貴金属イオンを放出する貴金属化合物の利用により、化学増感中心（化学増感核）を形成付与できる。特に、カルコゲン原子を含有する有機増感剤により化学増感されているのが好ましい。これらの有機増感剤としては、特開昭60-150046号、特開平4-109240号、同11-218874号等が開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができる。

【0119】

このような増感法その他、還元増感法等も用いることができ、還元増感の具体的な化合物としては、アスコルビン酸、二酸化チオ尿素、塩化第1スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

【0120】

化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成されたものでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

【0121】

〔分光増感〕

感光性ハロゲン化銀粒子には分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素として例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRD17643 IV-A項（1978年12月p.23）、同18431X項（1978年8月p.437）に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザー・イメージャやスキャナーの光

源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましい。

【0122】

本発明においては、特に赤外に分光感度を有する増感色素を用いることが好ましい。本発明において、好ましく用いられる赤外分光増感色素としては、例えば、米国特許第4, 536, 473号、同第4, 515, 888号、同第4, 959, 294号等が開示されている赤外分光増感色素が挙げられる。

【0123】

本発明において、上記の分光増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

【0124】

〔強色増感剤〕

本発明の銀塩光電写真ドライイメージング材料に用いられる感光性ハロゲン化銀、脂肪族カルボン酸銀塩を含有する乳剤は、増感色素とともにそれ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であるが、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていてもよい。

【0125】

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組み合わせ及び強色増感を示す物質は、RD17643（1978年12月発行）第23頁IVのJ項、あるいは特公平9-25500号、特開昭59-19032号、同59-192242号、特開平5-341432号等に記載されている。

【0126】

〔露光方法〕

本発明において、露光はレーザー走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。

【0127】

レーザー光が、感光材料に走査されときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下である。

これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は $10\mu\text{m}$ である。このようなレーザー走査露光を行うことにより干渉縞様ムラの発生等の反射光に係る画質劣化を減じることが出来る。

【 0 1 2 8 】

また、第2の方法として、本発明における露光は縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて行うことも好ましい。

【 0 1 2 9 】

なお、上述した第1、第2の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザーとしては、一般によく知られている半導体レーザー、化学レーザー、色素レーザー等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、半導体レーザーを用いるのが好ましい。なお、レーザー・イメージャやレーザー・イメージセッタで使用されるレーザーにおいて、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に走査されるときの該材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として $5\sim 75\mu\text{m}$ 、長軸径として $5\sim 100\mu\text{m}$ の範囲である。

【 0 1 3 0 】

〔熱現像方法〕

本発明において、現像条件は使用する機器、装置、或いは手段に依存して変化するが、典型的には適した高温において、像様に露光した銀塩光熱写真ドライイメージング材料を加熱することを伴う。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（例えば、約 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）で十分な時間（一般には約1秒～約2分間）、銀塩光熱写真ドライイメージング材料を加熱することにより現像することができる。加熱することで脂肪族カルボン酸銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。

【 0 1 3 1 】

加熱する機器、装置、手段はホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器等の加熱手段で行ってよい。より好ましく

は保護層をヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

【0132】

〔マット剤〕

本発明においては、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の表面層に（感光層側、又支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設けた場合にも）、現像前の取り扱いや熱現像後の画像の傷つき防止のためマット剤を含有することが好ましく、マット剤として本発明のポリマーもしくは、通常のポリマーを用いてもかまわない。添加量は、バインダーに対し、質量比で0.1～30%含有することが好ましい。

【0133】

〔支持体〕

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いる支持体の素材としては、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（例えば、アルミニウム）等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシート又はロールに加工できるものが好適である。従って本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料における支持体としては、プラスチックフィルム（例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルム又はポリカーボネートフィルム等）が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては50～300 μ m程度、好ましくは70～180 μ mである。

【0134】

〔その他〕

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、支持体上に少なくとも1層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成してもよいが、感光層の上に少なくとも一層の非感光層を形成するのが好ましい。例えば、感光層の上には保護層が、感光層を保護する目的で、又支持体の反対の面には感光材料間の、

或いは感光材料ロールにおいてくっつきを防止する為に、バックコート層（単に、バック層ということもある。）が設けられるのが好ましい。これらの保護層やバックコート層に用いるバインダーとしては熱現像層よりもガラス転移点が高く、擦り傷や、変形の生じにくいポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが、前記のバインダーの中から選ばれる。なお、階調調整等のために、感光層を支持体の一方の側に2層以上又は支持体の両側に1層以上設置してもよい。

【0135】

本発明においては、バックコート層に、本発明のポリマーを用いることが最も好ましく、また、必要に応じ、保護層に本発明のポリマーを用いることが好ましい。

【0136】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光層を透過する光の量または波長分布を制御するために感光層と同じ側または反対の側にフィルター層を形成するか、感光層に染料又は顔料を含有させることが好ましい。

【0137】

用いられる染料としては、感光材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。

【0138】

例えば、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特願平11-255557号に開示されているようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料、又スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、又はピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

【0139】

尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは分子構造中に1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4,5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。

なお、染料としては特開平 8 - 2 0 1 9 5 9 号の化合物も好ましい。

【0 1 4 0】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解又は分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば感光層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成しうることを意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が 7 0 質量%以下となる前に、上層を設けることである。

【0 1 4 1】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアースナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。これらのうちより好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。該エクストリュージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は感光層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。

【0 1 4 2】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

パール重合

PA-1

2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート（商品名 M-1 210：ダイキン工業株式会社）13.38g（61.4mmol）、2, 2, 3, 3, テトラフルオロプロピルメタクリレート 19.6g（商品名 M-1 210：ダイキン工業株式会社製）12.27g（61.4mmol）、メチルメタクリレート（以下 MMA）36.82g（368.2mmol）を混合し、この

混合モノマーに重合開始剤ラウリルパーオキサイド(以下LPO)42.61g(6.55mmol)を溶解させた。温度計、環流冷却管、チッソ吹き込み口、攪拌翼(翼径が5cmのテフロン(登録商標)製の三日月翼)の付いた0.5リットル丸底フラスコ中に、水187.5gとポリビニルピロリドン(平均分子量40000のポリビニルピロリドン(以下PVP)3.75gと塩化ナトリウム(以下NaCl)4.1gを入れ300rpmで溶液を攪拌しながら、溶解し、さらにモノマーと重合開始剤の混合液を添加し、窒素ガスを吹き込みながらさらに10分間攪拌した。モノマー液滴が1mm程度で安定に回転していることを確認したのち、この後64℃まで昇温し、この温度で2時間反応させ、さらに内温度を80℃に昇温し、この温度で2時間反応させた。この後室温まで冷却し、純水5l中に内容物をあけた。得られた1mm程度のポリマービーズをデカンテーションにより上澄み液の電導度が0.8μS/cm以下になるまで純水で洗浄した。

【0143】

洗浄後、孔径0.2mmの金網でポリマーを濾過した後、500mlエタノール300mlが入ったビーカー中に得られたポリマービーズをあけ、攪拌子で10分間攪拌洗浄した後、再度孔径0.2mmの金網でポリマーを濾過し、十分にエタノールを除いてから、40℃の乾燥ボックスで、一日乾燥した。

【0144】

以下同様に表1記載の方法でPA-2~PA-15を重合した。

得られたものは、いずれも添加したモノマーとほぼ同じ重量が回収でき、メチルエチルケトンに溶解させたところすべて不溶解物なしに、溶解することが出来たことから、仕込みと同じ共重合組成となっている。

【0145】

なお、表中の略号でPA-1の説明にないものは以下の通りである。

R-1420(2-パーフルオロブチルエチルアクリレート：ダイキン工業株式会社商品名)

CHMA(シクロヘキシルメタクリレート)

GMA(グリシジルメタクリレート)

【 0 1 4 6 】

比較のポリマー

PA-16 ;

PA-14の組成で、疎水性モノマーを含まない共重合体を重合した。

PA-17 ;

PA-14の組成で、フッ素含有アクリレートを含まない共重合体を重合した。

PA-18 ;

(特開2000-284420)の実施例【0047】にしたがってフルオロアクリレート-ポリエチレングリコールメタクリレート-アクリル酸共重合体を重合し、これを乾燥してPA-18とした。

【 0 1 4 7 】

【表1】

サンプル 番号	反応条件						添加量											
	反応 1		反応 2		攪拌 数	スケール	モノマー						開始剤		安定剤			
	温度	時間	温度	時間			MMA		M-5210		M-1210		LPO		PVP	NaCl		
							100		200		218		399					
	℃	Hr	℃	Hr	rpm	g	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	g		
PA-1	64	2	80	2	250	250	36.82	368.2	12.27	61.4	13.38	61.4	2.61	6.55	3.75	4.1		
PA-2	64	2	80	2	300	250	41.1	410.5	10.3	51.3	11.2	51.3	2.73	6.84	3.75	4.1		
PA-3	64	2	80	2	300	250	30.5	305.4	15.3	76.5	16.7	76.5	2.44	6.11	3.75	4.1		
PA-4	64	2	80	2	300	250	20.2	202.3	20.2	101.1	22.0	101.1	2.15	5.39	3.75	4.1		
PA-5	64	2	80	2	300	250	12.1	120.7	24.1	120.7	26.3	120.7	1.93	4.83	3.75	4.1		
PA-6	64	2	80	2	300	250	8.6	86.0	25.8	129.0	28.1	129.0	1.83	4.59	3.75	4.1		
PA-7	64	2	80	3	300	250	36.5	364.5	4.9	24.3	21.2	97.2	2.59	6.48	3.75	4.1		
PA-8	64	2	80	3	300	250	37.2	372.3	19.9	99.3	5.4	24.8	2.64	6.62	3.75	4.1		
サンプル 番号	反応条件						添加量											
	反応 1		反応 2		攪拌 数	スケール	モノマー						開始剤		安定剤			
	温度	時間	温度	時間			R-1420		CHMA		GMA		LPO		PVP	NaCl		
							318		168		142		399					
	℃	Hr	℃	Hr	rpm	g	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	g		
PA-9	64	2	80	3	300	250	6.5	20.5	31.0	154.9	0.0	0.0	0.93	2.34	3.75	41		
PA-10	64	2	80	3	300	250	12.0	37.9	25.5	127.3	0.0	0.0	0.88	2.20	3.75	41		
PA-11	64	3	80	2	300	250	14.5	45.6	23.0	115.0	0.0	0.0	0.85	2.14	7.5	41		
PA-12	64	3	80	2	300	250	18.2	57.3	19.3	96.3	0.0	0.0	0.82	2.05	7.5	41		
PA-13	64	3	80	2	300	250	24.5	77.2	13.0	64.8	0.0	0.0	0.76	1.89	11.25	41		
PA-14	64	3	80	2	300	250	29.7	46.2	7.8	100.9	0.0	0.0	0.85	2.12	11.25	20.5		
PA-15	64	3	80	2	300	250	18.5	93.3	16.6	39.1	2.5	11.4	0.81	2.03	7.5	20.5		
比較	64	3	80	2	300	250	0	0	33.2	166	4.31	19.8	0.99	2.48	7.5	20.5		

【 0 1 4 8 】

実施例 1

〈下引済み支持体〉

(1) 支持体の作成

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、 $IV = 0.66$ （フェノール／テトラクロロエタン＝6／4（重量比）中 25°C で測定）のPETを得た。これをペレット化した後、 130°C で4時間乾燥結晶化させ、支持体の濃度が 0.185 になるように青色染料を添加し、 300°C で熔融混練後T型ダイから押し出し急冷し、厚み約 1.9 mm の未延伸フィルムを作成した。これを周速の異なるロールを用い、 110°C の温度で 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 130°C の温度で 3.5 倍に横延伸した後、 240°C で20秒間熱固定しさらに横方向に 4% 緩和した。この後支持体を急冷し、テンターのチャック部をスリットした後、両端にエンボス加工を行い、 4.8 kg/cm^2 で巻きとり、厚み $175\text{ }\mu\text{m}$ の青色着色した支持体を得た。

【0149】

(2) 下引塗布

この支持体のa面に、 $8\text{ V}\cdot\text{A}\cdot\text{min/m}^2$ のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液Aを用いて、乾燥膜厚が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗設し、その上層に同様に $8\text{ V}\cdot\text{A}\cdot\text{min/m}^2$ のコロナ放電処理を施し下引塗布液Bを乾燥膜厚が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗設した。更に、b面に同様に $8\text{ V}\cdot\text{A}\cdot\text{min/m}^2$ のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液Cと下引塗布液dを順番に、それぞれ乾燥膜厚が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ と $0.2\text{ }\mu\text{m}$ なるように塗布乾燥した。その後、複数のロール群からなるフィルム搬送装置を有する熱処理式オーブンの中で、 145°C にて3分熱処理を行った。

【0150】

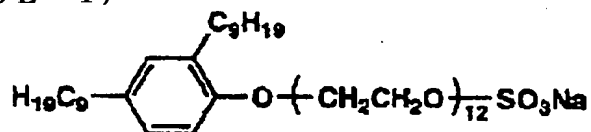
(下引塗布液A)

n-ブチルアクリレート $40\text{ mol}\%$ 、スチレン $24\text{ mol}\%$ 及びグリシジルメタクリレート $36\text{ mol}\%$ のポリマーラテックス液（固形分 30% ） 53 g 界面活性剤（UL-1） 0.6 g 及びメチルセルロース 10% 水溶液 5 g を混合、最後に水で 1000 ml に仕上げて、下引塗布液Aとした。

【0151】

【化5】

界面活性剤 (UL-1)



【0152】

(下引塗布液B)

n-ブチルアクリレート9mol%、t-ブチルアクリレート33mol%、スチレン31mol%及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート26mol%のポリマーラテックス液(固形分30%)5.3g、ポリビニルアルコール(商品名RS-2117:クラレ社製)水溶液(固形分の濃度5%)288g:界面活性剤(UL-1)0.6gを混合した。更に、シリカ粒子(サイロイド350、富士シリシア社製)1.3gを水100gに添加し、超音波分散機(ALEX Corporation社製、Ultrasonic Generator、周波数25kHz、600W)にて30分間分散処理した分散液を加え、最後に水で1000mlに仕上げて、下引塗布液Bとした。

【0153】

(下引塗布液C)

非晶質酸化スズ分散液(セラメースS-8:多木化学社製)37.5g、n-ブチルアクリレート9mol%、t-ブチルアクリレート33mol%、スチレン31mol%及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート26mol%のポリマーラテックス液(固形分30%)3.7g、n-ブチルアクリレート40mol%、スチレン24mol%及びグリシジルメタクリレート36mol%のポリマーラテックス液(固形分30%)14.8gと界面活性剤UL-1の0.1g、メチルセルロース10%水溶液5gを混合し、水で1000mlに仕上げて下引塗布液Cとした。

【0154】

(下引塗布液D)

アクリル変性ポリエステル(アクリル成分(メチルメタクリレート-エチルア

クリレートグリシジルメタクリレート)ノポリエステル成分(商品名PWS-2:カネボウ合繊社製)=1/5)水分散液(固形分濃度18%)88.9g、界面活性剤(UL-1)0.6gを混合した。更に、シリカ粒子(サイロイド350、富士シリシア社製)1.3gを水100gに添加し、超音波分散機(AL EX Corporation社製、Ultrasonic Generator、周波数25kHz、600W)にて30分間分散処理した分散液を加え、最後に水で1000mlに仕上げて、下引塗布液Dとした。

【0155】

＜バックコート用塗布液(1)＞

メチルエチルケトン(MEK)830gを攪拌しながら、セルロースアセテートプロピオネート(Eastman Chemical社製、CAP482-20)75.8g及びポリエステル樹脂(Bostic社製、VitelPE2200B)4.5gを添加し、溶解した。次に溶解した液に、0.30gの赤外染料1を添加し、更にメタノール43.2gに溶解したフッ素系活性剤(旭硝子社製、サーフロンKH40)4.5gと本発明のポリマーPA-1~13とPA-15を8.42gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに1質量%の濃度でディソルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ(W. R. Grace社製、シロイド64X6000)を75g添加、攪拌しバックコート用の塗布液1~13と15を調製した。

【0156】

＜バックコート用塗布液(2)＞

バックコート用塗布液(1)のうちセルロースアセテートプロピオネートを80gとし、本発明のポリマーPA-14を4.2gとする以外は、同様にして塗布液14を調整した。

【0157】

＜バックコート用塗布液(3)＞

バックコート用塗布液(2)の塗布液のPA-15を比較のポリマーであるPA-16及び比較に変え塗布液16, 17を調整した。

【0158】

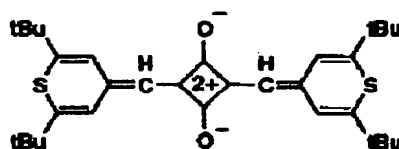
<バックコート用塗布液 (4)>

メチルエチルケトン (MEK) 830 g を攪拌しながら、セルロースアセテートプロピオネート (Eastman Chemical 社製、CAP482-20) 84.2 g 及びポリエステル樹脂 (Bostic 社製、Vitel PE2200B) 4.5 g を添加し、溶解した。次に溶解した液に、0.30 g の赤外染料 1 を添加し、更にメタノール 43.2 g に溶解したフッ素系活性剤 (旭硝子社製、サーフロン KH40) 4.5 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに 1 質量% の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ (W. R. Grace 社製、シロイド 64X6000) を 75 g 添加、攪拌しバックコート用の塗布液 18 を調製した。

【0159】

【化 6】

赤外染料 1



【0160】

b 面にこのように調製した 1 ~ 18 のバック面塗布液を、乾燥膜厚が 3.5 μ m になるように押し出しコーターにて塗布、乾燥を行った。乾燥温度 100℃、露点温度 10℃ の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。これの裏面に以下の感光層を塗布して、試料 1 ~ 18 を作成した。

【0161】

<感光性ハロゲン化銀乳剤の調製>

溶液 (A1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン	88.3 g
化合物 (K) (10%メタノール水溶液)	10 ml
臭化カリウム	0.32 g
水で 5429 ml に仕上げる。	

【0162】

溶液 (B1)

0.67mol/L硝酸銀水溶液 2635ml

【0163】

溶液 (C1)

臭化カリウム 51.55g

沃化カリウム 1.47g

水で660mlに仕上げる。

【0164】

溶液 (D1)

臭化カリウム 154.9g

沃化カリウム 4.41g

塩化オスミウム (1%溶液) 0.93ml

水で1982mlに仕上げる。

【0165】

溶液 (E1)

0.4mol/L臭化カリウム水溶液

下記銀電位制御量

【0166】

溶液 (F1)

水酸化カリウム 0.71g

水で20mlに仕上げる。

【0167】

溶液 (G1)

56%酢酸水溶液 18.0ml

【0168】

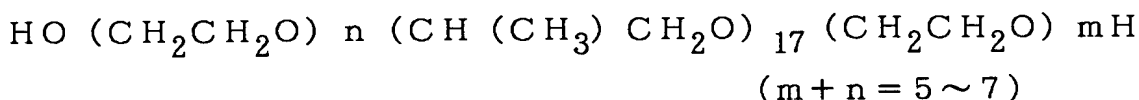
溶液 (H1)

無水炭酸ナトリウム 1.72g

水で151mlに仕上げる。

【0169】

化合物 (K) :



【0170】

特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて溶液(A1)に、溶液(B1)の1/4量及び溶液(C1)全量を温度40℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添加し、核形成を行った。1分後、溶液(F1)の全量を添加し、続けて4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンの5%水溶液を20ml添加した。この間pAgの調整を、水溶液(E1)を用いて適宜行った。6分間経過後、溶液(B1)の3/4量及び溶液(D1)の全量を、温度40℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した。5分間攪拌した後、溶液(G1)を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分2000mlを残して上澄み液を取り除き、水を10L加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除き、更に水を10L加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除いた後、溶液(H1)を加え、60℃に昇温し、更に120分攪拌した。最後にpHが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり1161gになるように水を添加し、乳剤を得た。

【0171】

この乳剤は平均粒子サイズ0.050μm、粒子サイズの変動係数14%、〔100〕面比率93%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0172】

次に上記乳剤にトリフェニルホスフィンスルフィド(0.5%メタノール溶液)240mlを加え、更にこの増感剤の1/20モル相当の塩化金酸増感剤を添加し、55℃にて120分間攪拌して化学増感を施した。これを感光性ハロゲン化銀乳剤とする。

【0173】

〈粉末脂肪族カルボン酸銀塩の調製〉

4 7 2 0 m l の純水にベヘン酸 1 3 0 . 8 g、アラキジン酸 6 7 . 7 g、ステアリン酸 4 3 . 6 g、パルミチン酸 2 . 3 g を 8 0 ℃ で溶解した。次に 1 . 5 M / L の水酸化ナトリウム水溶液 5 4 0 . 2 m l を添加し、濃硝酸 6 . 9 m l を加えた後、5 5 ℃ に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。該脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 5 5 ℃ に保ったまま、4 5 . 3 g の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤-1 と純水 4 5 0 m l を添加し 5 分間攪拌した。

【 0 1 7 4 】

次に 1 M / L の硝酸銀溶液 7 0 2 . 6 m l を 2 分間かけて添加し、1 0 分間攪拌し脂肪族カルボン酸銀塩分散物を得た。その後、得られた脂肪族カルボン酸銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて脂肪族カルボン酸銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が $50 \mu S / c m$ になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の脂肪族カルボン酸銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（セイシン企業社製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により、含水率が 0 . 1 % になるまで乾燥して粉末脂肪族カルボン酸銀塩-1 を得た。脂肪族カルボン酸銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

【 0 1 7 5 】

〈予備分散液の調製〉

ポリビニルブチラール樹脂の 1 4 . 5 7 g をメチルエチルケトン 1 4 5 7 g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら、粉末脂肪族カルボン酸銀塩-1 の 5 0 0 g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液を調製した。

【 0 1 7 6 】

〈感光性乳剤分散液の調製〉

予備分散液をポンプでミル内滞留時間が 1 . 5 分間となるように、0 . 5 m m 径のジルコニアビーズ（トレセラム東レ社製）を内容積の 8 0 % 充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX 型（VMA-GETZMANN 社製）に供給し、ミル周速 8 m / s にて分散を行なうことにより感光性乳剤分

散液を調製した。

【0177】

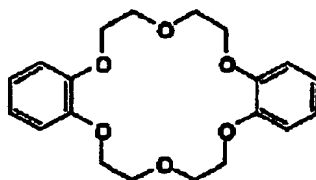
〈添加液Aの調製〉

1. 0 gの本発明のヘテロ原子を含有する下記の大環状化合物S-19と、0.31 gの酢酸カリウムをメタノール4.97 gに溶解し添加液Aを調製した。

【0178】

【化7】

大環状化合物S-19



【0179】

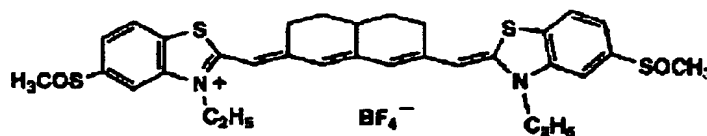
〈赤外増感色素液Aの調製〉

19. 2 mgの下記赤外増感色素1-3（特願2001-308582例示化合物）、1.488 gの2-クロロ安息香酸、2.779 gの安定剤2及び365 mgの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを、31.3 mlのMEKに暗所にて溶解し、赤外増感色素液Aを調製した。

【0180】

【化8】

赤外増感色素1-3



【0181】

〈添加液a1の調製〉

- 現像剤として、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン-14.0 gと1.54 gの4-メチルフタル酸、0.48 gの前記赤外染料1をMEK110 gに溶解し、添加液a1とした。

【0182】

〈添加液 b の調製〉

3. 4 3 g のフタラジンを MEK 4 0. 9 g に溶解し、添加液 b とした。

【0183】

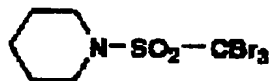
〈添加液 c の調製〉

3. 5 6 g のカブリ防止剤 2、0. 2 5 g の p - トルエンチオスルホン酸ナトリウムを MEK 4 0. 9 g に溶解し、添加液 c とした。

【0184】

【化9】

カブリ防止剤 2



【0185】

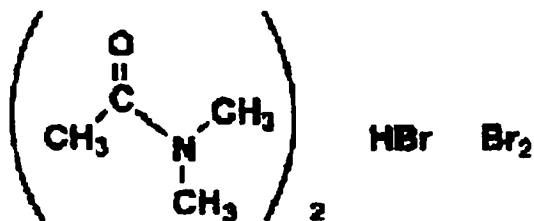
〈感光層塗布液の調製〉

不活性気体雰囲気下（窒素 9 7 %）において、前記感光性乳剤分散液 - 1（5 0 g）及び MEK 1 5. 1 1 g を攪拌しながら 2 1 °C に保温し、カブリ防止剤 1（1 0 % メタノール溶液）3 9 0 μ l を加え、1 時間攪拌した。次に塩化イリジウムのメタノール溶液をハロゲン化銀 1 モル当たり $1. 0 \times 10^{-5}$ モルになるように添加し、更に臭化カルシウム（1 0 % メタノール溶液）4 9 4 μ l を添加して 3 0 分攪拌した。続いて、0. 2 1 g の前記添加液 A、1. 3 2 g の前記赤外増感色素液 A を添加して 1 時間攪拌した。その後、温度を 1 3 °C まで降温して更に 3 0 分攪拌した。1 3 °C に保温したまま、バインダー樹脂としてポリビニルアセタール樹脂を 1 3. 3 1 g 添加して 3 0 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9. 4 質量 % MEK 溶液）1. 0 8 4 g を添加して 1 5 分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、1 2. 4 3 g の添加液 a 1、1. 6 m l の Desmodur N 3 3 0 0 / モーベイ社製の脂肪族イソシアネート（1 0 % MEK 溶液）、4. 2 7 g の添加液 b、1 0. 0 g の添加液 c を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液を得た。

【0186】

【化10】

カブリ防止剤1



【0187】

〈マット剤分散液の調製〉

セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical社製、7.5gのCAB171-15) をMEK 42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム (Speciality Minerals社製、Super-Pflex 200) 5gを添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000rpmで30min分散し、マット剤分散液を調製した。

【0188】

〈表面保護層塗布液の調製〉

MEK (メチルエチルケトン) 865gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical社製、CAB171-15) を96g、ポリメチルメタクリル酸 (ローム&ハース社製、パラロイドA-21) を4.5g、ビニルスルホン化合物 (VSC) を1.5g、ベンズトリアゾールを1.0g、フッ素系活性剤 (旭硝子社製、サーフロンKH40) を1.0g、添加し溶解した。次に上記マット剤分散液30gを添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

【0189】

ビニルスルホン化合物 (VSC) : $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$

【0190】

〈銀塩光熱写真ドライイメージング材料試料の作製〉

a面に感光層塗布液と表面保護層塗布液を、公知のエクストルージョン型コーターを用いて、同時に重層塗布することにより試料を作製した。塗布は感光層中

の銀が、単位体積当たり $1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^3$ 、表面保護層が乾燥膜厚で $2.5 \mu\text{m}$ になる様にして行った。その後、乾燥温度 75°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行い、試料を得た。

【0191】

〈BC 層（バックコート層）の塗布性〉

得られた試料の BC 層の塗布性を以下の基準で評価した。

【0192】

- 5：塗膜は平面であり問題ない。
- 4：塗膜にかすかに相分離構造が見える。
- 3：塗膜に僅かに相分離構造が見える。
- 2：表面にはっきりと相分離構造が見える。
- 1：表面にはっきりと相分離構造が見え凸凹している。

【0193】

（評価）

〈帯電量の測定〉

得られた試料を4つの大きさに切り出しそれぞれ、 $23^\circ\text{C} \times 20\% \text{RH}$ の条件に設定した環境測定室で48時間調湿した。さらに、熱現像感材の自動現像機（ドライプロ751）の、中の感材が熱ロールで現像された後、一番最初にバックコート層が接触する、ロールを外し、これも同時に環境測定室で48時間調湿した。

【0194】

このあと、感光材料を厚さ 0.5 cm のポリプロピレンのシートの上に、バックコート層がうえになるようにのせ、イオン風及びアースで感光材料及びポリプロピレンを除電、静電量測定器（スタチロン-M、シシド静電機社製）で測定し、帯電量が 0 V とした後、先ほどはずしたロールで20回往復させた後の静電量測定器で帯電量を測定した。

【0195】

（高温でのひっつき）

得られた試料を $18 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ の大きさに切り出し、 $23^\circ\text{C} \times 55\% \text{RH}$

の条件に設定した環境測定室で48時間調湿した。この後、表面温度を130℃に加熱したステンスロールに、18cm×15cmの面積を密着させ、両端を手で引っ張りながら13.5kgの加重(50g/cm²の圧力)で60秒間押し付けて、ステンスロールへの転写を目視で以下の評価基準で観察した。

【0196】

- 5：全く何も転写していない。
- 4：1mm程度の転写物が数個ある。
- 3：数mm程度の転写物がある。
- 2：全面にうっすら転写している
- 1：一部膜がはがれ転写している。

強制評価であるので、4以上であれば実用上問題ない。

【0197】

(高温化でのひっつき)

得られた試料を18cm×30cmの大きさに切りだし、それぞれ、23℃×80%RHの条件に設定した環境測定室で48時間調湿した。この後、バックコート面と乳剤面を90°ずらして抱き合わせ、18cm×18cmが重なるようにし、さらに5kg/m²圧力で、6時間接触させた後、試料を引き剥し以下の基準で評価した。

【0198】

- 5：全く力が掛からず剥れる。
- 4：1mm数個程度のくっついた部分があるが力を掛けなくても剥れる。
- 3：全面がくっつくが、少し力を掛けると剥れる。
- 2：一部膜が剥れる。
- 1：支持体毎破れる。

強制評価であるので、4以上であれば実用上問題ない。

【0199】

(自動現像機での搬送製)

得られた試料を4つの大きさに切り出しそれぞれ、23℃×20%RHの条件に設定した環境測定室で48時間調湿した。さらに、熱現像感材の自動現像機(

ドライプロ751)も同時に環境測定室で48時間調室した。この装置を使用し、試料を100枚搬送したところ、本発明のポリマーを添加したものはいずれも問題なく搬送できたが、比較のものは、数枚で破れが生じた。

【0200】

【表2】

発明の区分	サンプル番号	添加した共重合体	一般式 1			一般式 2			ポリマー由来のフッ素付量 mmol/m ²	評価		
			M-5210	M-1210	R-1420	MMA	CHMA	GMA		帯電 KV	高温くっつき	高温くっつき
			mol%									
本発明	1	PA-1	12	13		75			3.2	0.1	5	5
	2	PA-2	10	10		80			2.7	0.3	5	4
	3	PA-3	17	17		67			3.9	0.05	5	5
	4	PA-4	25	25		50			5.3	0	5	5
	5	PA-5	33	33		33			6.3	0	5	5
	6	PA-6	38	38		25			6.7	0	5	5
	7	PA-7	5	20		75			3.4	0.03	5	5
	8	PA-8	20	5		75			3.0	0.15	5	5
	9	PA-9			10		90	0	1.7	0.2	5	4
	10	PA-10			20		80	0	3.3	0.15	5	4
	11	PA-11			25		75	0	3.9	0.05	4	5
	12	PA-12			33		67	0	4.9	0	4	5
	13	PA-13			50		50	0	6.7	0	4	5
	14	PA-14			67		33	0	4.1	0	4	5
	15	PA-15			33		57	10	4.0	0	5	5
比較例	16	PA-16							3.3	0.15	2	2
	17	比較			0		87	13	0.0	1.5	3	3
	18	なし							0.0	1.3	5	3

注1：MMA：メチルメタクリレート

CHMA：シクロヘキシルメタクリレート

GMA：グリシジルメタクリレート

【0201】

このように本発明のポリマーを添加したものは、銀塩光熱写真ドライイメージング材料で帯電等による搬送不良が発生しないことがわかる。

【0202】

【発明の効果】

本発明によれば、高温や高湿の環境下でも転写やべたつきが出ない帯電防止技術であって、溶媒に溶解しやすい銀塩光熱写真ドライイメージング材料の新しい帯電防止技術帯電防止剤を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温や高温の環境下でも転写やべたつきが出ない帯電防止技術であって、溶媒に溶けやすい帯電防止剤を用いる銀塩光熱写真ドライイメージング材料を提供する。

【解決手段】 (1) 支持体上の少なくとも一層が、フッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートと疎水基を有するモノマーの共重合ポリマーを含有する層であること、(2) 支持体上の少なくとも一層が、ポリマーに由来するフッ素原子が 4 mmol/m^2 以上となるようにフッ素含有アクリレート及び／又はフッ素含有メタクリレートと疎水基を有するモノマーの共重合ポリマーを含有する層であること、を特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社